

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-330723

(43)Date of publication of application : 15.12.1998

(51)Int.Cl.

C09J179/08

C08G 73/10

C08L 79/08

C09J 7/00

(21)Application number : 09-138021

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.05.1997

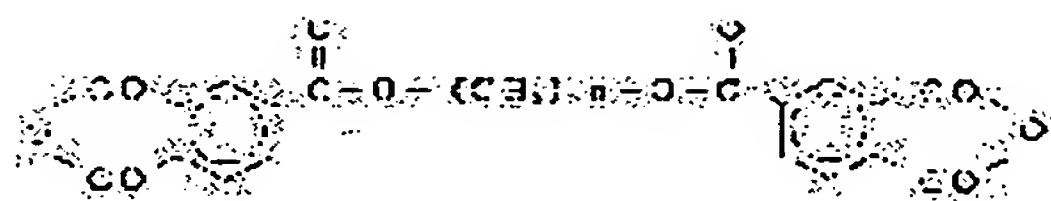
(72)Inventor : HASEGAWA YUJI
TAKEDA SHINJI
MASUKO TAKASHI
KATO TOSHIHIKO
ODAKAWA YASUHISA

(54) ADHESIVE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-stress low-temperature adhesive film which can be desirably used in die bonding not only for 42 alloy lead frames but also for copper lead frames and can be desirably used for insulating supporting bases by using a polyimide resin obtained by reacting a specified tetracarboxylic dianhydride with a specified diamine.

SOLUTION: A polyimide resin is obtained by reacting a tetracarboxylic dianhydride component containing at least 30 mol.%, based on the total tetracarboxylic acid, tetracarboxylic dianhydride represented by the formula (wherein (n) is an integer of 2-20) with a diamine component containing at least 10 mol.%, based on the total diamine component, diamine represented by the formula: $H_2N-Q_1-O-[Q_2-O-]_p-Q_3-NH_2$ (wherein Q_1 , Q_2 and Q_3 are each a 1-10C alkylene; and (p) is an integer of 0-10). This film may further contain 0-200 pts.wt. per 100 pts.wt. above resin, thermosetting resin and 0-8,000 pts.wt. filler.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-330723

(43) 公開日 平成10年(1998)12月15日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 9 J 179/08
C 0 8 G 73/10
C 0 8 L 79/08
C 0 9 J 7/00

識別記号

F I
C 0 9 J 179/08 Z
C 0 8 G 73/10
C 0 8 L 79/08
C 0 9 J 7/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-138021

(22) 出願日 平成9年(1997)5月28日

(71) 出願人 000004455
日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(72) 発明者 長谷川 雄二
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内
(72) 発明者 武田 信司
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内
(72) 発明者 増子 崇
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内
(74) 代理人 弁理士 若林 邦彦

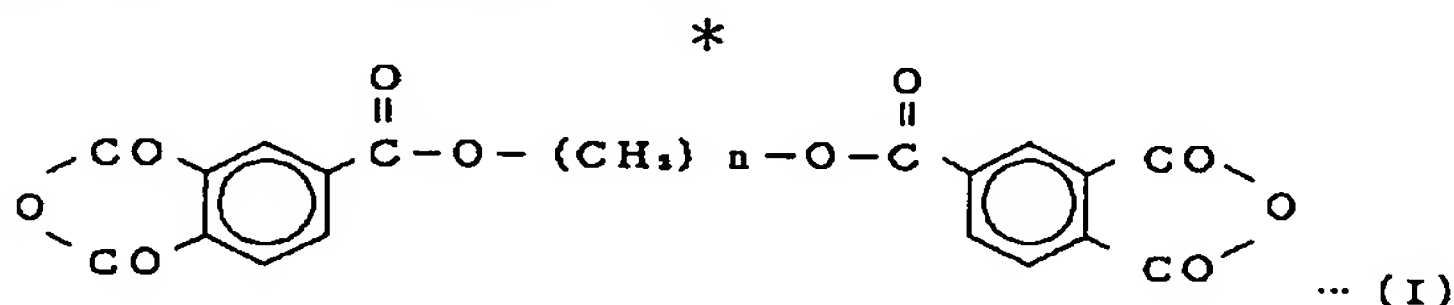
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着フィルム

(57) 【要約】

【目的】 低応力・低温接着性のダイボンド用接着フィルムを提供する。

* 【解決手段】 式 (I) のテトラカルボン酸二無水物
【化1】



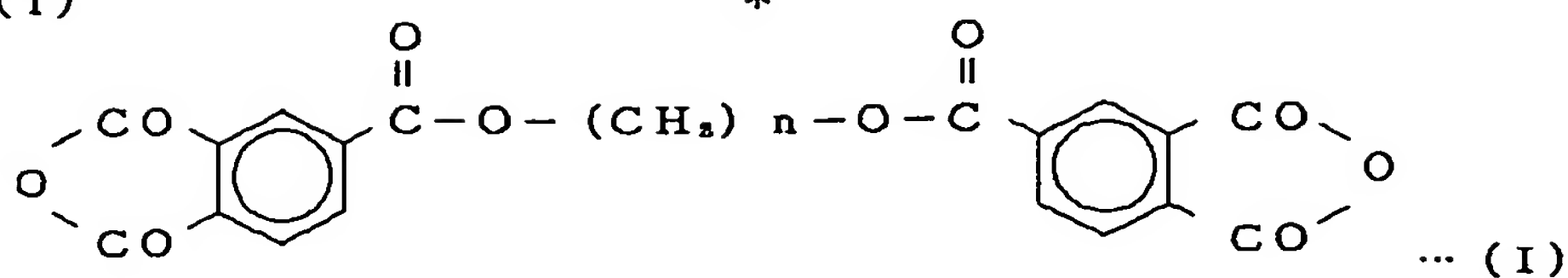
(n = 2 ~ 20 の整数) を含むテトラカルボン酸二無水物と、 $H_2N-Q_1-O-[Q_2-O]_p-Q_3-NH_2$ (II) (Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数 1 ~ 10 のアルキレ

ン、p は 0 ~ 10 の整数) のジアミン含むジアミン、とを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】式(I)

*【化1】



(ただし、 $n=2\sim 20$ の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物、と

式(II)

$\text{H}_2\text{N}-\text{Q}_1-\text{O}-[\text{Q}_2-\text{O}]_p-\text{Q}_3-\text{NH}_2$ (II)
(ただし、 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数1~10のアルキレンを示し、 p は0~10の整数を示す。)で表されるジアミンが全ジアミンの10モル%以上を含むジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム。

【請求項2】(A)式(I)のテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物、と式(II)で表されるジアミンが全ジアミンの10モル%以上を含むジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂：100重量部 に対して、(B)熱硬化性樹脂：0~200重量部、及び (C)フィラー：0~8000重量部を含有してなる接着フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC、LSI等の半導体素子とリードフレームや絶縁性支持基板等の支持部材の接合材料、すなわちダイボンディング用材料として用いられる接着フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ICやLSIとリードフレームの接合にはAu-Si共晶合金、半田あるいは銀ペースト等が用いられている。Au-Si共晶合金は、耐熱性及び耐湿性は高いが、弾性率が大きいため大型チップへ適用した場合に割れやすいほか、高価である難点がある。半田は安価であるものの、耐熱性が劣り、更に弾性率はAu-Si共晶合金と同様に高く、大型チップへ適用が困難である。いっぽう、銀ペーストは安価で、耐湿性が高く、弾性率も上記3者の中では最も低く、350℃の熱圧着型ワイヤボンダーに適用できる耐熱性も有するので、現在ハICやLSIとリードフレームの接着用材料の主流である。しかし、近年ICやLSIの高集積化が進み、それに伴ってチップが大型化しているなかで、ICやLSIとリードフレームを銀ペーストで接合しよう

とする場合、銀ペーストをチップ全面に広げ塗布するには困難を伴う。

10 【0003】マイクロエレクトロニック マニファクチャリング アンド テスティング(MICROELECTRONIC MANUFACTURING AND TESTING 1985年10月)に、導電性フィラーを熱可塑性樹脂に充填したダイボンド用の接着フィルムが報告された。これは熱可塑性樹脂の融点付近まで温度を上げ、加圧接着するものである。

20 【0004】また、本発明者らは、先に、特定のポリイミド樹脂を用いた接着フィルム、及びこれに導電性フィラーもしくは無機フィラーを含有するダイボンド用接着フィルムを提案した(特開平6-145639号、特開平7-228697号他)。

【0005】

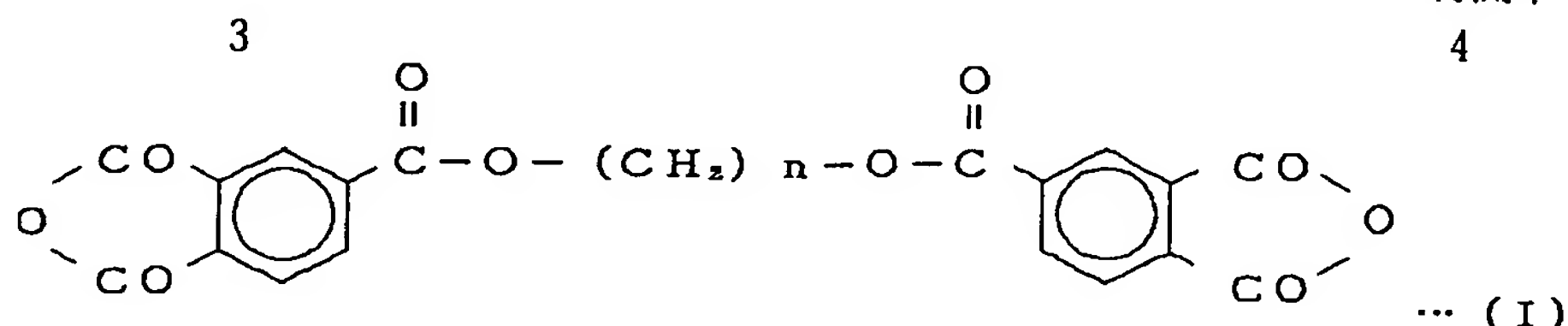
【発明が解決しようとする課題】前記マイクロエレクトロニック マニファクチャリング アンド テスティングで報告された接着フィルムは、融点の低い熱可塑性樹脂を選んで用いると接着温度を低くすることができ、リードフレームの酸化等、チップに与えるダメージは少なくてすむが、熱時接着力が低いのでダイボンド後の熱処理(例えばワイヤボンド、封止工程等)に耐えられない。熱処理に耐えられる融点の高い熱可塑性樹脂を用いると、接着温度が高くなり、リードフレームが酸化等のダメージを受けやすい。

30 【0006】本発明者らが先に提案した接着フィルムは、比較的低温で接着でき、かつ良好な熱時接着力をもっている。しかし、近年使われ始めている銅リードフレーム(酸化を受けやすい)や熱伝導性の低い絶縁性支持基板(熱膨張が大きい、加熱接合時に反りやすい)への接合には、更に低い温度で接着できる接着フィルムが強く望まれている。本発明は、ダイボンド用として42アロイリードフレームに用いられるばかりでなく、銅リードフレームにも好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用できる低応力・低温接着性の接着フィルムを提供することを目的としている。

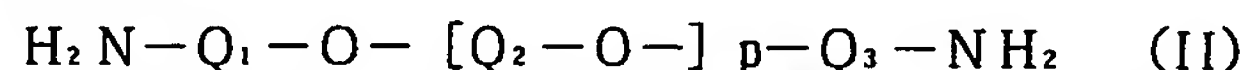
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、式(I)

【化2】



(ただし、 $n=2\sim 20$ の整数を示す。)で表されるテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物、と式 (II)



(ただし、 Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数1~10のアルキレンを示し、 p は0~10の整数を示す。)で表されるジアミンが全ジアミンの10モル%以上を含むジアミンを反応させて得られるポリイミド樹脂を含有してなる接着フィルム、である。

【0008】上記接着フィルムは、上記ポリイミド樹脂 (A) 100重量部に対して、更に (B) 熱硬化性樹脂：0~200重量部、及び (C) フィラー：0~800重量部を含有させて接着フィルムとすることもできる。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の接着フィルムに係るポリイミド樹脂の製造原料の一つである、式 (I) のテトラカルボン酸二無水物としては、 n が2~5のとき、1, 2- (エチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 3- (トリメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 4- (テトラメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 5- (ペンタメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、 n が6~20のとき、1, 6- (ヘキサメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 7- (ヘプタメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 8- (オクタメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 9- (ノナメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 10- (デカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 12- (ドデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、1, 16- (ヘキサデカメチレン) ビストリメリテート二無水物、1, 18- (オクタデカメチレン) ビス (トリメリテート二無水物)、等があり、これら2種以上を併用してもよい。

【0010】上記テトラカルボン酸二無水物は、無水トリメリット酸モノクロライド及び対応するジオールから合成することができる。また、全テトラカルボン酸二無水物に対して上記テトラカルボン酸二無水物の含まれる量は、30モル%以上、好ましくは50モル%以上、更に好ましくは70モル%以上である。30モル%未満であると、接着フィルムの接着時の温度が高くなり好ましくない。

【0011】式 (I) のテトラカルボン酸二無水物と共に使用できるテトラカルボン酸二無水物としては、例え

ば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2'-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1'-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、1, 1'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メタン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレン-テトラカルボン酸二無水物、

【0012】2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 2', 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) メチルフェニルシラン二無水物、ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ジメチルシリル) ベンゼン二無水物、1, 3-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) -1, 1, 3, 3'-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、 p -フェニレンビス (トリメリテート二無水物)、

【0013】エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二

10

20

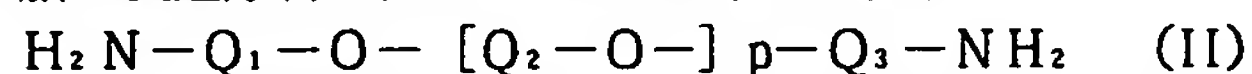
30

40

50

無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスクロ〔2, 2, 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸二無水物)スルホン、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト(7)-エン2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス〔4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル〕ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、1, 3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼンビス(トリメリット酸二無水物)、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0014】本発明の接着フィルムに係るポリイミド樹脂の製造原料の他の一つである、式(II)



(Q_1 、 Q_2 及び Q_3 は炭素数1~10のアルキレンであり、そのようなアルキレンとしては、メチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、プロピレン、ブチレン、アミレン、ヘキシレン等があり、 p は0~10の整数である。)で表される。上記の式(II)のジアミンは、全ジアミンに対して10モル%以上、好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上が含まれるジアミンとする。10モル%未満では、低応力、低温接着性の特性を発揮できない。

【0015】上記式(II)の化合物の具体例としては、 $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_4-O-(CH_2)_3-NH_2$ 、 $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_6-O-(CH_2)_3-NH_2$ 、 $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-NH_2$ 、 $H_2N-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_3-NH_2$ 等があり、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0016】上記式(II)とともに、他のジアミンを併用することができる。併用できるジアミンとしては、

1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタ

ン、1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン等の脂肪族ジアミン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

【0017】3, 3'-ジアミノジフェニルケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-〔3, 4'-ジアミノジフェニル〕プロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-〔3, 4'-ジアミノジフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミンを挙げることができる。

【0018】テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは等モル又はほぼ等モルで用いるのが好ましく、各成分の添加順序は任意である。用いる有機溶媒としては、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチル

スルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等がある。

【0019】反応温度は80℃以下、好ましくは0～50℃である。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。この場合、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。

【0020】ポリイミドは、上記反応物（ポリアミド酸）を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は120℃～250℃で熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。120℃～250℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なお、本発明においてポリイミド樹脂とは、ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体には、ポリアミド酸のほか、ポリアミド酸が部分的にイミド化したものがある。

【0021】化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒を用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、それぞれ1～8モルの範囲で使用するのが好ましい。

【0022】また、接着力を向上させるため、ポリイミド樹脂にシランカップリング剤、チタン系カップリング剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、シリコン系添加剤等を適宜加えてもよい。

【0023】本発明の接着フィルムは、上記ポリイミド樹脂に熱硬化性樹脂及び／又はフィラーを含有させて接着フィルムとすることもできる。熱硬化性樹脂を用いる場合に、熱硬化性樹脂（B）としてはエポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂、あるいは1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物から選ぶ。

【0024】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含む熱硬化性樹脂を用いる場合の接着フィルムは、(1) 式(I) のテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物と、式(II) のジアミンが全ジアミンを10モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂（A）；100重量部、エポキシ樹脂；0～200重量部、フェノール樹脂；エポキシ樹脂100重量部に対し、0～150重量部、及び硬化促進剤；エポキシ樹脂100重量部に対し、0～50重量部、を有機溶媒に溶解し、(2) ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造できる。

【0025】熱硬化性樹脂が、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物である場合は、(1) 式(I) のテトラカルボン酸二無水物が全テトラカルボン酸二無水物の30モル%以上を含むテトラカルボン酸二無水物と、式(II) のジアミンが全ジアミンを10モル%以上を含むジアミンとを反応させて得られるポリイミド樹脂（A）；100重量部、及び1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物；0～200重量部、を有機溶媒に溶解し、(2) ベースフィルム上に塗布し、加熱する、ことにより製造される。

【0026】フィラーを含有させる場合、フィラー（C）としては、銀粉、金粉、銅粉等の導電性フィラー、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラー等がある。

【0027】フィラー含有の接着フィルムは、ポリイミド樹脂を有機溶媒に溶解後、フィラーを加え、必要に応じて他の成分を加え、混合・混練する。得られたペースト状混合物を、ベースフィルム上に均一に塗布し、加熱して製造する。

【0028】なお、熱硬化性樹脂を含有させた接着フィルムは、熱時の剪断接着力が高くなる特徴がある。しかし、熱時のピール接着力は逆に低下するので、使用目的に応じて、熱硬化性樹脂含有又は非含有の接着フィルムとし、使い分けるとよい。なお、ここで、熱硬化性樹脂とは、加熱により3次元的網目構造を形成し、硬化する樹脂のことである。

【0029】熱硬化性樹脂を含有させる場合、熱硬化性樹脂の量は、ポリイミド樹脂（A）100重量部に対し0～200重量部、好ましくは0～100重量部とする。200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0030】熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂、フェノール樹脂及び硬化促進剤を含有する樹脂を選ぶ場合に、用いられるエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個のエポキシ基を含むもので、硬化性や硬化物特性の点からフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好ましい。このような樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、ビスフェノールFもしくはハロゲン化ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの縮合物、フェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、クレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル、ビスフェノールAノボラック樹脂のグリシジルエーテル等が挙げられる。エポキシ樹脂の量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し0～200重量部、好ましくは0～100重量部で、200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

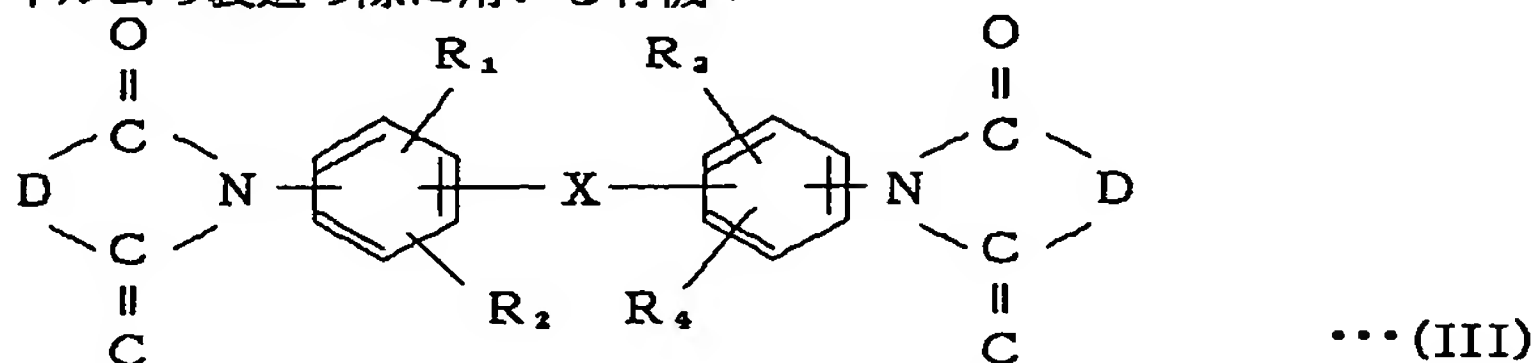
【0031】用いられるフェノール樹脂は、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有するもので、このような樹脂としては例えば、フェノールノボラック樹

脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ポリ-p-ビニルフェノール、フェノールアラキル樹脂等が挙げられる。フェノール樹脂の量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0~150重量部、好ましくは0~120重量部である。150重量部を越えると硬化性が不十分となる。

【0032】硬化促進剤は、エポキシ樹脂を硬化させるために用いられるものであれば特に制限はない。このようなものとしては例えば、イミダゾール類、ジシアンジアミド誘導体、ジカルボン酸ジヒドラジド、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール-4-テトラフェニルボレート、1, 8-ジアザビシクロ

(5, 4, 0)ウンデセン-7-テトラフェニルボレート等が用いられる。これらは、2種以上を併用してもよい。硬化促進剤の量はエポキシ樹脂100重量部に対し、0~50重量部、好ましくは0~20重量部で、50重量部を越えると保存安定性が悪くなる。

【0033】上記接着フィルムの製造の際に用いる有機*

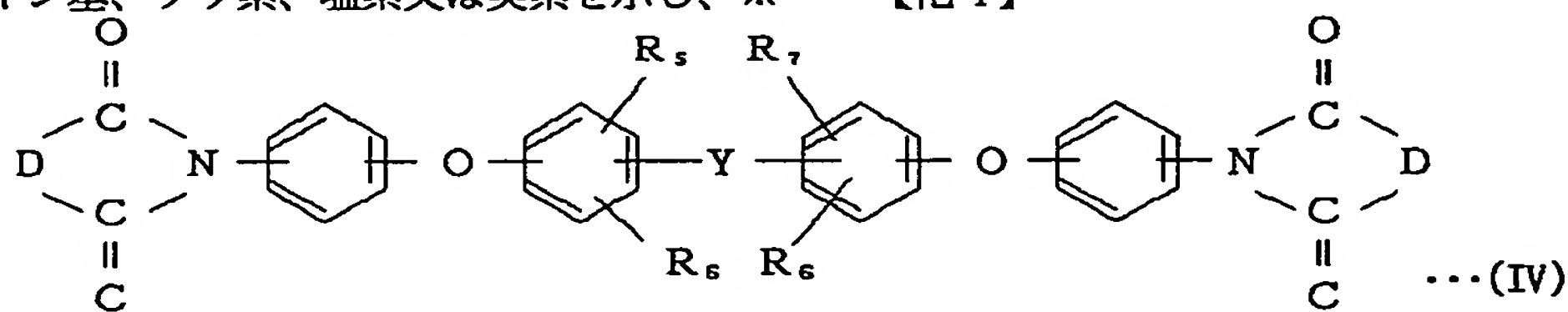


〔式 (III) 中、XはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、C O、C (CH₃)₂ 又はC (CF₃)₂を示し、R₁、R₂、R₃及びR₄はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、※

※Dはエチレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【0036】

【化4】

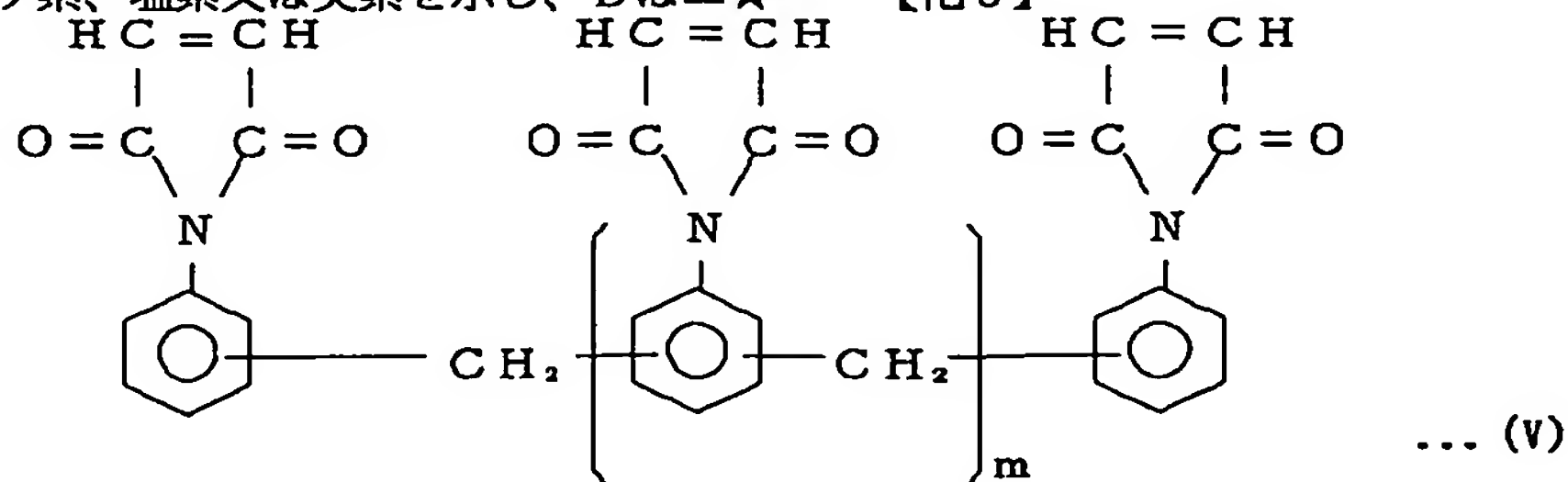


〔式 (IV) 中、YはO、CH₂、CF₂、SO₂、S、C O、C (CH₃)₂ 又はC (CF₃)₂を示し、R₅、R₆、R₇及びR₈はそれぞれ独立に水素、低級アルキル基、低級アルコキシ基、フッ素、塩素又は臭素を示し、Dはエ

★チレン性不飽和二重結合を有するジカルボン酸残基を示す。〕

【0037】

【化5】



〔式 (V) 中、mは0~4の整数を示す。〕

【0038】本発明で用いられるイミド化合物の量は、ポリイミド樹脂100重量部に対して0~200重量

* 溶媒は、材料を均一に溶解、混練又は分散できるものであれば制限はなく、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トルエン、ベンゼン、キシレン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ジオキサン等がある。

【0034】熱硬化性樹脂として、1分子中に少なくとも2個の熱硬化性イミド基を有するイミド化合物を使用する場合、その化合物の例としては、オルトビスマレイミドベンゼン、メタビスマレイミドベンゼン、パラビスマレイミドベンゼン、1, 4-ビス (p-マレイミドクミル) ベンゼン、1, 4-ビス (m-マレイミドクミル) ベンゼンのほか、下記の式 (III) ~ (V) で表されるイミド化合物等がある。

【0035】

【化3】

部、好ましくは0~100重量部である。200重量部を越えるとフィルム形成性が悪くなる。

【0039】式 (III) のイミド化合物としては、例え

ば、4, 4-ビスマレイミドジフェニルエーテル、4, 4-ビスマレイミドジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミド-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルホン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルスルフィド、4, 4-ビスマレイミドジフェニルケトン、2, 2'-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、4, 4-ビスマレイミドジフェニルフルオロメタン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-マレイミドフェニル)プロパン、等がある。

【0040】式(IV)のイミド化合物としては、例えば、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]メタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]フルオロメタン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルフィド、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]ケトン、2, 2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、等がある。

【0041】これらイミド化合物の硬化を促進するため、ラジカル重合剤を使用してもよい。ラジカル重合剤としては、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル等がある。このとき、ラジカル重合剤の使用量は、イミド化合物100重量部に対して概ね0.01~1.0重量部が好ましい。

【0042】フィラーのうち、銀粉、金粉、銅粉等の導電性フィラーは接着剤に導電性又はチキソ性を付与する目的で添加され、シリカ、アルミナ、チタニア、ガラス、酸化鉄、セラミック等の無機物質フィラー接着剤に低熱膨張性、低吸湿率を付与する目的で添加される。これら導電性フィラー又は無機物質フィラーは2種以上を混合して用いることもできる。また、物性を損なわない範囲で導電性フィラーと無機物質フィラーとを混合して用いてもよい。

【0043】フィラーの量は、ポリイミド樹脂100重量部に対し0~8000重量部、好ましくは0~4000重量部の範囲である。8000重量部よりも多いと接着性が低下する。

【0044】フィラーを用いた場合の混合・混練は、通常の攪拌機、らいかい機、三本ロール、ボールミルなどの分散機を適宜、組み合わせて、行うことができる。

【0045】こうして得たワニス又はペースト状混合物をベースフィルム上に均一に塗布後、使用した溶媒が十分に揮散する条件、すなわち、おおむね60~200℃の温度で、0.1~30分間加熱して行う。その後、接着フィルムは、通常は、室温下にベースフィルムから剥がして使用される。

【0046】得られた接着フィルムは、IC、LSI等の半導体素子と、42アロイリードフレーム、銅リードフレーム等のリードフレーム、ポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックフィルム、ガラス不織布等基材にポリイミド、エポキシ樹脂、ポリイミド系樹脂等のプラスチックを含浸・硬化させたもの、アルミナ等のセラミックス等の支持部材の接合に用いることができる。すなわち、前記したような半導体素子と支持部材との間に本発明の接着フィルムを挟み、加熱圧着して、両者を接着させる。加熱温度は、通常、100~300℃、0.1~300秒間である。

【0047】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

10 合成例 1

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、4, 9-ジオキサドデカン-1, 12-ジアミン20.4g(0.1モル)及びジメチルアセトアミド150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、デカメチレンビストリメリテート二無水物52.2g(0.1モル)を少量ずつ添加した。室温で3時間反応させたのち、キシレン30gを加え、N₂ガスを吹き込みながら150℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(A)を得た。

30 【0048】合成例 2

温度計、攪拌機及び塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、4, 9-ジオキサドデカン-1, 12-ジアミン10.2g(0.05モル)及び2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン20.5g(0.05モル)及びN-メチル-2-ピロリドン150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、デカメチレンビストリメリテート二無水物52.2g(0.1モル)を少量ずつ添加した。添加終了後、氷浴中で3時間、さらに室温で4時間反応させたのち、無水酢酸25.5g(0.25モル)及びピリジン19.8g(0.25モル)を加え、室温で2時間攪拌した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(B)を得た。

40 【0049】合成例 3

温度計、攪拌機、塩化カルシウム管を備えた500mlの四つ口フラスコに、2, 2'-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン41g(0.1モル)

及びN-メチル-2-ピロリドン150gをとり、攪拌した。ジアミンの溶解後、フラスコを氷浴中で冷却しながら、デカメチレンビストリメリテート二無水物52.2g(0.1モル)を少量ずつ添加した。室温で3時間反応させたのち、キシレン30gを加え、N₂ガスを吹き込みながら150℃で加熱し、水と共にキシレンを共沸除去した。その反応液を水中に注ぎ、沈澱したポリマーを濾過により採り、乾燥してポリイミド樹脂(C)を得た。

【0050】実施例1～6、表1及び表2の配合表に示す通り、No. 1～9(本発明の実施例No. 1～6、比較例No. 7～9)のワニスを調合した。なお、表1及び表2において、種々の記号は下記の意味である。

YDCH-702：東都化成、クレゾールノボラック型エポキシ*

* (エポキシ当量220)

N-865：大日本インキ製、ビスフェノールノボラック型エポキシ(エポキシ当量208)

ESCN-195：日本化薬、クレゾールノボラック型エポキシ(エポキシ当量200)

H-1：明和化成、フェノールノボラック(OH当量106)

VH-4170：大日本インキ、ビスフェノールAノボラック(OH当量118)

TCG-1：徳力化学、銀粉

10 DMAC：ジメチルアセトアミド

NMP：N-メチルピロリドン

DMF：ジメチルホルムアミド

【0051】

【表1】

表1 配合表

(単位：重量部)

材 料	No. 1	2	3	4	5	6
ポリイミド	A 100部	A 100部	A 100部	B 100部	B 100部	B 100部
エポキシ樹脂	N-865 10	N-865 100	YDCN-702 100	YDCN-702 50	N-865 20	ESCN-195 10
フェノール樹脂	VH-4170 5.6	VH-4170 70	H-1 48	H-1 24	H-1 10	VH-4170 5.9
硬化促進剤	TPPK 0.5	TPPK 10	2P4MHZ 1	2P4MHZ 0.5	TPPK 0.4	2MA-OK 0.1
フィラー	TCG-1 100	アルミナ 190	無し —	TCG-1 80	シリカ 45	無し —
溶 媒	DMF 100	DMF 1000	DMAC 1000	DMAC 400	NMP 200	DMF 100

【0052】

※ ※ 【表2】

表2 配合表

(単位：重量部)

材 料	No. 7(比較)	8(比較)	9(比較)
ポリイミド	C 100部	C 100部	C 100部
エポキシ樹脂	N-865 100	YDCN-702 500	N-865 10
フェノール樹脂	H-1 48	H-1 24	VH-4170 5.6

硬化促進 剤	2P4MHZ 1	2P4MHZ 0.5	TPPK 0.5
フィラー	TCG-1 67	シリカ 80	無し —
溶 媒	DMAC 500	DMAC 400	DMAC 500

【0053】調査したNo. 1～9のワニスを各々30～50 μ mの厚さにポリプロピレンフィルム（ベースフィルム）上に塗布し、80℃で10分、つづいて150℃で30分加熱し、その後、室温でベースフィルムを剥がして除き、接着フィルムを得た。

【0054】試験例 1

前記No. 1～9（本発明の実施例No. 1～6、比較例No. 7～9）で得られた接着フィルムの各接着温度*

表3 接着フィルムのピール接着力

接着温度	ピール接着力(Kgf/chip)								
	No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9
180℃	2.1	1.5	2.2	2.1	1.7	1.9	0.5	0.4	0.3
250℃	1.7	1.9	1.9	2.2	2.0	2.0	1.7	2.0	1.8

*でのピール接着力を測定した（表3）。なお、ピール接着力は、接着フィルムを8mm×8mmの大きさに切断し、これを8mm×8mmのシリコンチップと銅リードフレームの間に挟み、1000gの荷重をかけて、180℃又は250℃で3秒間圧着させたのち、250℃、20秒加熱時の引剥し強さを測定した。

【表3】

【0055】試験例 2

前記No. 1～9（本発明の実施例No. 1～6、比較例No. 7～9）で得られた接着フィルムを用いたときのチップ反りを測定した（表4）。なお、チップ反りは、接着フィルムを13mm×13mmの大きさに切断し、これを13mm×13mmの大きさのシリコンチップと銅リードフレームの間に挟み、1000gの荷重を※

表4 チップ反り

チップ反り (μ m)									
No. 1	2	3	4	5	6	7	8	9	
5	6	4	18	20	18	42	43	40	

※かけて、250℃、5秒間圧着させたのち、チップ反りを測定した。なお、チップ反りは表面粗さ計を用い直線状に11mmスキャンしたときのベースラインからの最大高さ（ μ m）の測定値とした。

【0056】

【表4】

【0057】

【発明の効果】本発明の接着フィルムは低応力・低温接着性をもつので、ダイボンド用として42アロイリード★

★フレームに用いられるばかりでなく、銅リードフレームにも好適に使用でき、更に絶縁性支持基板にも好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 利彦
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内

(72)発明者 小田川 泰久
茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式
会社筑波開発研究所内